Beitrag
zur Herstellung aromatischer Säuren durch Oxydation.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM

25. Januar 1893

VON

MAX KOSSAK

aus Danzig.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Schöpff.
Herr Dr. phil. Kalckhoff.
Herr Dr. phil. Grohmann.

BERLIN 1893.

BUCHDRUCKEREI VON C. BERG, S.W., ALTE JACOB-STRASSE 35.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0191

Unter den verschiedenen Methoden zur Herstellung aromatischer Säuren nimmt die Oxydation von Kohlenwasserstoffen und deren Substitutions-Produkten eine hervorragende Stelle ein. Als Oxydations-Mittel kommen dabei hauptsächlich folgende in Betracht:

a) Salpetersäure.

Dieselbe hat den Vorzug, dass sie eine schrittweise Oxydation verschiedener, in den angewandten Kohlenwasserstoffen vorhandenen Seitenketten ermöglicht; sie eignet sich daher vorzugsweise zur Darstellung einbasischer Säuren. Salpetersäure zerstört weniger leicht als Chromsäure die substituirten Kohlenwasserstoffe der Ortho-Reihe. Die Versuche, welche mit dieser Säure als Oxydations-Mittel bereits gemacht worden sind, haben ergeben, dass, bei einem spezifischen Gewichte von 1,12 — entsprechend der Verdünnung der rohen Säure mit 3 Vol. Wasser — und der Anwendung geringer Mengen Substanz (5—10 gr), bei tagelangem Kochen am Rückflusskühler, die Oxydation glatt verläuft, und die Ausbeuten ergiebige sind[1]). Durch kurze Destillation mit Wasser oder im Dampfstrome, oder auch durch Auflösen in einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron, Filtriren und Wiederausfüllen mit einer Mineralsäure, entfernt man unangegriffenen Kohlenwasserstoff. Etwa entstandene Nitro-Produkte werden durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Amido-Derivate umgewandelt, welche, in Verbindung mit der Salzsäure oder auch als Zinnchlorür-Doppelsalz in der wässerigen Lösung bleiben. Ist die Möglichkeit vorhanden, dass neben der einbasischen Säure auch

[1]) Clauss und Wollner, Ber. 18, 1856, Beilstein, Ann. 137, 301 und 302.

eine zweibasische entstehen kann, so destillirt man die rohe Säure — vor Behandlung mit Zinn und Salzsäure oder auch nach derselben — mit Wasserdampf, wenn das darzustellende Produkt mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wie dies ja bei allen normalen, aromatischen Säuren zutrifft. In manchen Fällen, namentlich, wenn der zu oxydirende Kohlenwasserstoff verschiedene isomere Säuren zu erzeugen vermag (Pseudocumol), oder, wenn er selbst aus verschiedenen isomeren Modificationen besteht (Xylol aus Steinkohlentheer), sind zur Reinigung und resp. zur Trennung der gebildeten Säuren mühevolle Operationen durch Darstellung krystallisirbarer und ungleich löslicher Salze erforderlich.

b) Chromsäure.

Das Chromsäure-Anhydrid ist bisher nur selten zur Darstellung aromatischer Säuren verwendet worden, da seine wässerige Lösung Chromoxyd ausfallen lässt, welches störend wirken kann, sobald es sich um Oxydation solcher aromatischer Säuren handelt, welche mit dem Chromoxyd Verbindungen eingehen. Man wählt daher meist ein Gemisch von Kalium- oder Natrium-Dichromat und Schwefelsäure. Dieses Gemisch hat jedoch die Nachteile, dass bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche Bi- oder Triderivate des Benzols sind, gleichzeitig mehrere Kohlenwasserstoff-Seitenketten oxydirt werden, und dass ferner in der Regel die Kohlenwasserstoffe der Ortho-Reihe zerstört werden. In Bezug auf die vorteilhafteste Zusammensetzung des Oxydations-Gemisches haben praktische Versuche ergeben[1]: 2 Teile Dichromat, 3 Teile Schwefelsäure, verdünnt mit 2—3fachem Volumen Wasser. Man kocht dann längere Zeit am Rückflusskühler und zwar, bei Anwendung berechneter Mengen des Oxydations-Gemisches, wie dies stets der Fall ist, wenn Methyl-Gruppen oxydirt werden, bis die Flüssigkeit grün geworden ist. Dabei muss berücksichtigt werden, dass 1 Molekül Dichromat 3 Atome Sauerstoff zu

[1]) Beilstein: Ann. 133, 40. Hofmann: Ann. 97, 207.

liefern vermag, und also gerade 1 Methylgruppe zu oxydiren im Stande ist. Zeigt die gebildete Säure geringe Löslichkeit in Wasser, so geschieht die Abscheidung direkt durch Filtration. Im entgegengesetzten Falle wird das Product, oder die abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Zur Entfernung des Chromoxyds empfiehlt es sich, die rohe Säure in kohlensaurem Natron zu lösen und nach Filtration wieder abzuscheiden. Zur Trennung der einbasischen Säure von gleichzeitig gebildeten zwei- oder dreibasischen dient auch hier die Destillation mit Wasserdampf. Die Reaktion ist häufig eine sehr energische. Um dieselbe zu mässigen und eine ruhige Einwirkung zu erzielen, löst man die Chromsäure resp. die zu oxydirende Substanz in Eisessig.[1]) Es empfiehlt sich auch, wenn es sich darum handelt, nicht mit zu grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, Natriumbichromat anstatt Kaliumbichromat anzuwenden. Ersteres hat den Vorzug, schon in 2—3 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich zu sein.

Bei der Oxydation mit Chromsäure empfiehlt sich ein genaues Einhalten „Molekularer Mengen". So erhielt z. B. Holm[2]), als er Dibromfluoren, in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Chromsäure-Anhydrit oxydirte, ein Dibromfluorenketon vom Schmelzpunkte 142,5°. Bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Chromsäure jedoch entstand die zweite bei 197° schmelzende Modifikation des Ketons. Aus den Untersuchungen von O. Fischer und van Loo[3]) ist ausserdem zu ersehen, dass es nicht immer gleichgültig ist, ob man in eisessigsaurer oder schwefelsaurer Lösung arbeitet. Beim Auflösen von β-Dichinolydin in Eisessig erhielten sie Metachinolinketoncarbonsäure, wandten sie dagegen Schwefelsäure als Lösungsmittel an, so ergab sich als Oxydationsprodukt Pyridilchinolinkarbonsäure.

---

[1]) Kolbe: J. pr. Ch. 138, 469. Gräbe: Ann. 201, 350. Dorsch: J. pr. Ch. 141, 45.

[2]) Ber. 16, 1081.

[3]) Ber. 19, 2474.

c) Kaliumpermanganat.

Seine Verwendbarkeit in neutraler, alkalischer und saurer Lösung, sowie seine Eigenschaft, sich bei der Oxydation zu entfärben, wodurch das Ende seiner Wirksamkeit leicht erkannt werden kann, sind Vorzüge, welche seine häufige Verwendung erklärlich machen. Gebraucht man es in neutraler Lösung, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + x\,H_2O = 2\,MnO_2 + 2\,KOH + O_2 + (x-1)\,H_2O.$$

Das bei der Oxydation nach vorstehender Gleichung sich bildende Kaliumhydroxyd kann störend wirken, deshalb leitet man während des Processes Kohlensäure durch die Lösung. Das Verfahren bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entspricht ganz dem bei neutraler zu befolgenden. Arbeitet man dagegen in sauren Lösungen, so wird das Mangan als gelöstes Oxydul in Rechnung zu ziehen sein, denn es geht die Oxydation dann nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + O_5.$$

Man pflegt in diesem Falle so zu arbeiten, dass abwechselnd Säure und Permanganat zugegeben wird. Den geringen Ueberschuss von Permanganat, der nach beendeter Reaktion nicht mehr entfärbt wird, zerstört man durch ein wenig Alkohol oder schweflige Säure resp. durch etwas ameisensaures Natrium.

d) Kaliumferricyanid.

Es ist dieses ein in alkalischer Lösung zu verwendendes Oxydationsmittel, welches dabei in Kaliumferrocyanid übergeht, äusserlich erkennbar durch Umschlag aus der tiefroten in die schwachgelbe Farbe. In der Regel verwendet man als Alkali Kalium- oder Natriumhydroxyd, oder, wenn diese den zu oxydirenden Körper resp. das Endprodukt angreifen, eine Lösung von Natriumcarbonat. Die Umsetzung würde nach folgender Gleichung geschehen:

$$2\,Fe\,Cy_6\,K_3 + 2\,KOH = 2\,Fe\,Cy_6\,K_4 + H_2O + O.$$

Bekanntlich üben negative Atome oder Atomgruppen, welche sich in Ortho-Stellung zu Kohlenwasserstoff-Resten im Benzolkern befinden, einen schützenden Einfluss auf diese Reste aus, wenn die Verbindung mit Chromsäure oxydirt wird. Wirkt dagegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, so wird der in Ortho-Stellung befindliche Rest oxydirt, wie R. Meyer[1]) gezeigt hat. Es entsteht somit die Frage, ob diese verschiedenen Wirkungen durch den besonderen Charakter des oxydirenden Mittels oder durch sein Befinden in alkalischer oder saurer Lösung bestimmt werden.

W. A. Noyes[2]) hat die Beantwortung dieser Frage durch Anwendung des nur in alkalischer Lösung oxydirenden Kaliumferricyanids gegeben. Er fand, dass o- und p-Nitrotoluol auf dieselbe Weise oxydirt wurden, wie durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

e) Chromylchlorid.

Ueber die Anwendbarkeit dieses Oxydationsmittels hat zuerst Étard[3]) berichtet, und ist die Reaktion auch nach ihm benannt worden. Seine Untersuchungen sind bestätigt bezw. erweitert worden durch Errera[4]), W. v. Miller und Rhode[5]), Richter und Schüchner[6]), Widmann[7]) und Bornemann[8]). Die Étard'sche Reaktion besagt Folgendes: Die aromatischen Kohlenwasserstoffe setzen sich mit Chromylchlorid zu charakteristischen Verbindungen zusammen, welche den Formeln

$$K\,(CrO_2\,Cl_2) \text{ resp. } K - 2\,H\,(CrO_2\,Cl_2)$$

entsprechen, die, wenn eine oder mehrere Methyl-Gruppen

[1]) Ber. 13, 1995.

[2]) Ber. 16, 53.

[3]) Ber. 10, 236. Ber. 12, 373a, 380a. Ber. 13, 929a. Ber. 14, 848a. Ber. 16, 2921b.

[4]) Ber. 23, 58c. Ber. 24, 212c.

[5]) Ber. 23, 1070. Ber. 24, 431, 1356.

[6]) Ber. 17, 1930.

[7]) Ber. 19, 253, 259, 2781. Ber. 22. 2280. Ber. 23, 3187. Ber. 24, 439, 450.

[8]) Ber. 17, 1464.

oder andere Kohlenwasserstoffe in der Seitenkette zugegen sind, sich mit Wasser nach den Gleichungen

I. $3\,[K\,.\,CH_3\,(CrO_2\,Cl_2)_2] + 3\,H_2O = 3\,K\,.\,COH + 2\,Cr_2\,Cl_6 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2O$ resp.

II. $3\,[K\,.\,CH\,(CrO_2\,Cl_2)_2] + 3\,H_2O = 3\,K\,.\,COH + Cr_2\,Cl_6 + Cr_2\,(OH)_6 + 2\,CrO_3$

zu Aldehyden umsetzen. Es entstehen dagegen ketonartige Verbindungen, wenn direkt am Kern oder in den Seitenketten Methyl-Gruppen nicht vorhanden sind, so dass z. B. die aus der Doppelverbindung von Benzol und Chromylchlorid unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure entstandene Substanz durch Wasser nach der Gleichung

$3\,[C_6H_4(CrO_2Cl_2)_2] + 6\,H_2O = 3\,C_6H_4O_2 + Cr_2Cl_6 + 2\,Cr_2(OH)_6$

zu Chinon umgewandelt wird. In ähnlicher Weise führte Étard[1]) Nitrobenzol in Nitrochinon über. Die Wirkung der unverdünnten Chlorchromsäure ist ausserordentlich heftig, wie es namentlich die Versuche von Walter[2]) bewiesen haben. Am besten wird diese heftige Wirkung gelindert durch Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel, wie Étard[3]) selbst angiebt, und wie es Bornemann[4]) bei der Oxydation von Metaxylol bestätigt hat. Aber auch bei der Anwendung dieses Mittels ist Vorsicht zu beobachten. Eine Einschränkung findet die Étard'sche Reaktion insofern, als sie bei Säuren, wie Benzoësäure etc. (und ebenso bei Essigsäure) zu keinem brauchbaren Resultate verhilft.

Nachdem im Vorhergehenden die Anwendung und Wirkung der gebräuchlichsten Oxydationsmittel besprochen ist, käme es jetzt darauf an, den Verlauf der Oxydation bei den Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten zu untersuchen.

Die Oxydation nur einer Methyl-Gruppe zur Carboxyl-Gruppe wird naturgemäss verschiedene Stufen durchlaufen, so dass z. B. 1, 2, 3 O-Atome nacheinander aufgenommen

[1]) Ber. 10, 496.
[2]) Ann. Ch. Ph. 66, 387.
[3]) Ber. 14, 848a.
[4]) Ber. 17, 1464.

werden. So würde also die Gruppe CH_3 zu $CH_2 \cdot OH$ — $CH \cdot O$ — $CO \cdot OH$ oxydirt werden. Nur bei der Anwendung von Chromylchlorid ist es möglich, eine ganz bestimmte Oxydationsstufe direkt zu erhalten.

Bei längeren Seitenketten tritt die Oxydation verschieden ein. Es ist bis jetzt nur ausnahmsweise gelungen, aus einem Kohlenwasserstoff mit längerer Seitenkette eine aromatische Säure von gleich vielen Kohlenstoff-Atomen direkt zu erhalten. Längere Seitenketten werden bei der Oxydation zerstört, so dass von diesen nur 1 Kohlenstoff-Atom als Carboxyl-Gruppe haften bleibt. Dieses Verhalten findet seine Erklärung in der von Friedel gemachten Beobachtung, dass bei vorsichtiger Oxydation von Aethylbenzol zunächst Phenylmethylketon (Acetophenon) entsteht

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_3 \text{ giebt } C_6H_5 . CO . CH_3.$$

Dieses Keton erleidet dann aber natürlich die bei Ketonen stets beobachtete Spaltung, und es wird Benzoësäure gebildet. Es bestätigt sich also auch hier die vielfach gemachte Erfahrung, dass Methylen-Gruppen durch Oxydation leichter angegriffen werden, als Methyl-Gruppen.

Enthält ein Kohlenwasserstoff mehrere Seitenketten, so werden dieselben in der Regel nacheinander bei der Oxydation angegriffen, so dass zunächst nur eine in die Carboxyl-Gruppe umgewandelt wird, während die anderen unangetastet bleiben. So liefern die 3 Dimethylbenzole (Xylole) zunächst Toluylsäuren, die Trimethylbenzole erzeugen in erster Linie Mesitylensäure, und aus dem Tetramethylbenzol entsteht bei gemässigter Oxydation Durylsäure. Eine stufenweise Oxydation hat z. B. Beilstein[1]) nachgewiesen, indem er zunächst aus p-Xylol Toluylsäure herstellt und diese dann weiter zu Terephtalsäure oxydirt. Seine Versuche haben überhaupt gezeigt, dass bei allen beobachteten Bildungsweisen der Terephtalsäure stets die Toluylsäure als erstes Oxydations-Produkt auftritt.

Von den Benzolen mit 2 Seitenketten, wie die Xylole und Tolnylsäuren, werden durch Chromsäure-Mischung nur

[1]) Ann. 137, 318.

die Para- und Meta-Derivate (Erstere leichter als Letztere) zu Säuren oxydirt, während die Ortho-Derivate nicht angegriffen oder völlig zerstört werden. Dagegen lassen sich mittels verdünnter Salpetersäure, oder besser mittels Kaliumpermanganat, alle Derivate zu den entsprechenden Säuren oxydiren. In gleicher Weise verhalten sich die Halogentoluole, Nitrotoluole und Toluolsulfosäuren. Beispielsweise die Oxydation der 3 isomeren Xylole und Brom-Xylole: **o-Xylol** wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Toluylsäure oxydirt, von Chromsäure-Mischung dagegen total verbrannt. Bei der Oxydation mit Chamäleon-Lösung entsteht nur Phtalsäure, auch, wenn eine zur Ueberführung der ganzen in Reaktion gezogenen Xylolmenge in dieses Oxydations-Produkt nicht genügende Menge Permanganat verwendet wird; es bleibt dann eine entsprechende Menge o-Xylol unverändert[1]).

m- oder Isoxylol. Hier ist charakteristisch, dass es durch verdünnte Salpetersäure erst bei 130° zu der entsprechenden Toluylsäure oxydirt wird. Durch Chromsäure-Mischung wird es schwerer angegriffen als Paraxylol und giebt Isophtalsäure. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat entstehen Isotoluylsäure und Isophtalsäure.

Paraxylol. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht zuerst Paratoluylsäure, dann Terephtalsäure: Chromsäure bildet direkt Terephtalsäure.

Brom-Ortoxylol. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Brom-o-Toluylsäure.

Brom-Isoxylol. Durch Chromsäure-Mischung wird es zu Brom-m-Toluylsäure oxydirt.

Brom-Paraxylol. Chromsäure in eisessigsaurer Lösung bildet Brom-p-Toluylsäure.

Enthält ein Kohlenwasserstoff mehrere Seitenketten von ungleicher Grösse, so wird zunächst die grössere durch Oxydation in die Carboxyl-Gruppe verwandelt, während neben ihr vorhandene Methyl-Gruppen unverändert bleiben. So liefert das Methyl-Aethylbenzol bei der Oxydation nicht

[1]) Ber. 19, 3084.

etwa Aethylbenzoësäure, und in entsprechender Weise wird aus Cymol (Methylpropylbenzol) durch Oxydation ebenfalls Toluylsäure gebildet. Oxydirt man z. B. Aethyltoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, so entsteht nicht etwa $CO \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$, sondern $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Von Interesse ist es ferner, dass bei der Oxydation des Normalpropylisopropylbenzols zunächst Normalpropylbenzoësäure erzeugt wird. Hier also wird das Isopropyl vor dem Normalpropyl oxydirt, und es findet die auch sonst vielfach gemachte Beobachtung ihre Bestätigung, dass Methenyl-Gruppen noch leichter durch Oxydation angegriffen werden, als Methylen-Gruppen.

Substitutionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe verhalten sich im Allgemeinen bei der Oxydation wie die Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich herleiten. Aus einzelnen der in dieser Richtung angestellten Versuche scheint sich zu ergeben, dass unter Umständen die den Wasserstoff substituirenden Elemente oder Gruppen die kohlenstoffhaltigen Seitenketten bis zu einem gewissen Grade gegen Oxydation schützen. Wie schon bei der Besprechung der Oxydationsmittel gesagt war, verhindern im Allgemeinen negative Atome oder Atom-Gruppen die Oxydirbarkeit der Alkyle in der Ortho-Stellung durch saure Oxydations-Mittel, während umgekehrt alkalische gerade das in Ortho-Stellung befindliche Alkyl zuerst oxydiren.[1])

Entgegen den Alkoholen sind die Phenole gegen Oxydations-Mittel sehr beständig, sie werden z. B. durch Halogene oder Salpetersäure nicht oxydirt, sondern substituirt. In den Homologen des Phenols, z. B. dem Kresol, wie auch anderen, höheren Phenolen, verhindert die Hydroxyl-Gruppe die Oxydation der Alkyle mittels aller 3 Oxydations-Mittel. Ersetzt man aber den Phenolwasserstoff durch Alkyle oder Säure-Radikale (in den Phenoläthern und Phenolestern), so findet die Oxydation des Alkyles statt unter Bildung von Oxysäuren (ihren Aethersäuren):

---

[1]) Ann. 220, 16. Ira Remsen.

Wie die Oxydation von Kohlenwasserstoff-Seitenketten in Benzol-Derivaten demnach durch Anwesenheit von anderen Gruppen beeinträchtigt und oft sogar verhindert wird, so zeigt sich auch umgekehrt der Fall, dass die Anwesenheit von Carboxyl-Gruppen sehr oft beeinträchtigend wirkt auf sonst sehr leicht vor sich gehende Reaktionen, so z. B. auf die Abspaltung von Säure-Resten aus Amido-Gruppen. So gelingt es nach A. W. von Hofmann[1]) nicht, aus einer acetylirten Amido-Isophtalsäure die Acetyl-Gruppe durch Kochen mit Salzsäure abzuspalten, ein Umstand, der offenbar durch die Anwesenheit der Carboxyl-Gruppen bedingt wird. Hofmann stellte die für den Abspaltungs-Versuch nötige Acet-Amido-Isophtalsäure durch Oxydation von Acet-Xylidid mit einer konzentrirten Lösung von Kaliumpermanganat dar.

Im folgenden, dem praktischen Teile, habe ich zunächst nachgewiesen, dass eine Abspaltung der Acetyl-Gruppe in der Acet-Amido-Isophtalsäure dennoch möglich ist, wenn man durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf ihre absolut alkoholische Lösung den Aether darstellt. In ganz analoger Weise verläuft die Abspaltung der Benzoyl-Gruppe der Benz-Amido-Isophtalsäure bei der Aetherificirung.

Im weiteren Verfolge meiner Abhandlung habe ich die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure und von Kaliumpermanganat auf Derivate des m-Xylols untersucht.

---

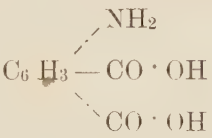
[1]) Ber. 9, 1299.

Experimenteller Teil.

Die am Schlusse der Einleitung erwähnte Acet-Amido-Isophtalsäure ist vor kurzem von R. Löwenherz[1]) auch noch auf einem anderen Wege erhalten worden.

Um eine Diphenyl-diamido-dicarbonsäure herzustellen, wurde Acet-o-Tolidin mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die entstandene Verbindung erwies sich aber als Acet-Amido-Isophtalsäure. Aus dieser Säure konnte er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 mit 2 Vol. H_2O) die freie Amido-Isophtalsäure gewinnen, deren Eigenschaften mit der von mir auf folgendem Wege hergestellten Amido-Isophtalsäure übereinstimmten:

Amido-Isophtalsäure.



Brom-Isophtalsäure wurde mit alkoholischem Ammoniak auf 170° ca. 10 Stunden im Einschlussrohr erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade, wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, worauf das Ammoniumsalz der Amido-Isophtalsäure in Lösung ging. Aus der filtrirten Lösung fiel auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Amido-Isophtalsäure aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser, in dem sie fast unlöslich ist, zeigte die Säure gelatinösen Charakter und fiel beim Trocknen zu einer braunen Masse zusammen. Aus Alkohol fiel sie auf Zusatz von Wasser krystallinisch aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag über 300°.

[1]) Ber. 25, 2795.

Die Darstellung dieser Säure war bereits von A. W. von Hofmann[1]) angestrebt, aber nicht erreicht worden. Bei dem Versuche, die Acetamido-Isophtalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure zu verseifen, fand entweder keine Veränderung oder ein vollständiges Zerstören der Verbindung statt. Dass die Verseifung unschwer gelingt, hat der Versuch von R. Löwenherz[2]) gezeigt, und ist von mir auch bei den Derivaten derselben beobachtet worden.

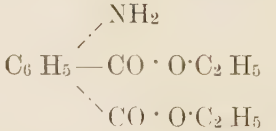
So wurde, als ich, auf den Befund Hofmann's hin, die Darstellung des Acet-Amido-Isophtalsäure-Aethers aus der Acetamido-Isophtalsäure in absolut alkoholischer Lösung mittels trockenen Salzsäuregases versuchte, an Stelle der Acet-Verbindung der Amido-Isophtalsäure-Aether erhalten.

Die für diesen Versuch nötige Acet-Amido-Isophtalsäure wurde analog dem von A. W. von Hofmann[3]) eingeschlagenen Verfahren dargestellt. Um mich von ihrer richtigen Zusammensetzung zu überzeugen, führte ich eine Stickstoffbestimmung aus.

0,2560 gr angewandte Substanz lieferten bei 22° und 755 mm Barometerstand 14,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{10} H_9 NO_5$	
$N = 6{,}28\,\%$	$N = 6{,}43\,\%$

Amido-Isophtalsäure-Aether.



In eine absolut alkoholische Lösung von 5 gr roher Acetamido-Isophtalsäure leitete man ca. 6 Stunden trockenes Salzsäuregas ein, unter gleichzeitiger Erwärmung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Reaktion wurde unterbrochen, sowie die alkoholische Lösung stark nach

[1]) Ber. 9, 1300.
[2]) Ber. 25, 2795.
[3]) Ber. 9, 1299.

Salzsäure roch. Nach dem Erkalten der Lösung goss man dieselbe nach und nach, unter stetigem Umrühren, in kaltes Wasser, wobei sich der Aether flockig abschied. Er krystallisirte aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren, 79°—80° betrug. Sowohl die Uebereinstimmung dieses Schmelzpunktes mit dem des aus Brom-Isophtalsäure-Aether durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak erhaltenen Amido-Isophtalsäure-Aethers — dessen Darstellung hierunter folgt — als auch die Ergebnisse der folgenden Analysen liessen unschwer erkennen, dass bei der Aetherificirung eine Abspaltung der Acetyl-Gruppe eingetreten war. Der Vorgang wäre durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_6H_3\begin{cases}NH\cdot CO\cdot CH_3\\CO\cdot OH\\CO\cdot OH\end{cases} + 2\,C_2H_5\cdot OH =$$

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{cases} + CH_3\cdot CO\cdot OH + H_2O.$$

Für die Stickstoffbestimmung wurden 0,2986 gr angewandt, welche 15,4 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 19° und 765 mm Barometerstand lieferten.

Bei der Kohlenwasserstoffanalyse ergaben 0,2334 gr Substanz 0,524 gr Kohlensäure und 0,1394 Wasser.

	Berechnet für:				Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}NH\cdot CO\cdot CH_3\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{cases}$			$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{cases}$		
$C_{14} = 168$	60,22%		$C_{12} = 144$	60,76%	61,27%
$H_{17} = 17$	6,09 „		$H_{15} = 15$	6,33 „	6,64 „
$N = 14$	5,02 „		$N = 14$	5,91 „	5,97 „
$O_5 = 80$	28,67 „		$O_4 = 64$	27,00 „	—,— „
279	100,00%		237	100,00%	

Es gelang mir, noch auf folgende Weise den Nachweis zu liefern, dass in der That Amido-Isophtalsäure-Aether sich gebildet hatte.

Brom-Isophtalsäure-Aether wurde ca. 10 Stunden mit alkoholischem Ammoniak auf 160°—170° im Einschlussrohr erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade, verdünnte man die konzentrirte Lösung mit Wasser, worauf das Brom-Ammonium in Lösung ging, und nahm den Amido-Isophtalsäure-Aether in Aether auf. Nachdem die ätherische Lösung von der wässerigen im Scheidetrichter getrennt und erstere filtrirt war, liess man den Aether auf dem Wasserbade verdunsten. Da sich in der nunmehr konzentrirten Lösung aber noch unveränderter Brom-Isophtalsäure-Aether befand, führte man eine Trennug der beiden Aether durch Ueberführung des Amido-Aethers in sein salzsaures Salz herbei. Zu diesem Zwecke wurde die konzentrirte Lösung in absolutem Alkohol aufgenommen und der Einwirkung von trockenem Salzsäure-Gas unterworfen. Das Salz schied sich in Form von krystallenen, weissen Warzen aus. Da der Amido-Isophtalsäure-Aether nur schwach basischen Charakter hat, so zersetzt sich das salzsaure Salz desselben schon beim Behandeln mit Wasser. Der hierdurch in reiner Form sich ausscheidende Aether war fest und liess sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol, auf Zusatz von Wasser, in feinen, glänzenden Nadeln gewinnen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 79°—80° ergaben.

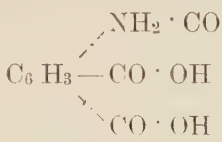
Eine Stickstoffbestimmung lieferte für 0,3228 gr Substanz 16,6 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 21° und 762 mm. Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{15}NO_4$	
$N = 5{,}91\%$	$N = 5{,}83\%$

Die leichte Verseifbarkeit des Acet-Amido-Isophtalsäure-Aethers teilt auch die entsprechende Benzoyl-Verbindung, so dass diese in gleicher Weise zur Gewinnung des Amido-Isophtalsäure-Aethers verwandt werden kann.

Die den vorher beschriebenen Acetyl- entsprechenden Benzoyl-Verbindungen sind bisher noch nicht dargestellt worden; ich beschreibe daher zunächst die Herstellung derselben.

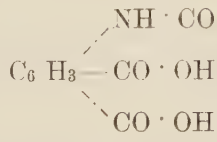
Benz-Amido-Isophtalsäure.



Zur Darstellung dieser Säure wurden 20 gr Benz-Xylidid mit 70 gr Chamäleonlösung in einer kupfernen Birne am Rückflusskühler erhitzt. Da die Einwirkung leichter vor sich geht, wenn das Benz-Xylidid sich in Lösung befindet, so war es empfehlenswert, ziemlich viel Wasser anzuwenden. Die Oxydation war nach 10 Stunden beendet. Nachdem der Braunstein sich zu Boden gesetzt hatte, filtrirte man die noch heisse Flüssigkeit ab und wusch den in der kupfernen Birne hinterbliebenen Braunstein mehrfach mit heissem Wasser aus. Auf Zusatz von Salzsäure schied die Benzamido-Isophtalsäure sich aus, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da über 290° Zersetzung eintrat.

Eine Stickstoffanalyse ergab für 0,2546 gr angewandte Substanz 11,6 ccm Stickstoff bei 21° und 752 mm Barometerstand.

0,2392 gr Substanz lieferten 0,5538 gr Kohlensäure und 0,094 gr Wasser.



Berechnet für:			Gefunden:
C_{15}	= 180	63,16%	63,13%
H_{11}	= 11	3,86 „	4,18 „
N	= 14	4,91 „	5,13 „
O_5	= 80	28,07 „	—,— „
	285	100,00%	

Auch aus dieser Säure entstand, ebenso wie bei der Acetyl-Verbindung, durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf ihre absolut alkoholische Lösung, der Amido-Isophtalsäure-Aether.

10 gr Benz-Amido-Isophtalsäure wurden in einem Kolben mit absolutem Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade, unter Anwendung eines Rückflusskühlers, in Lösung gebracht, während gleichzeitig mehrere Stunden lang ein Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet wurde. Liess man den Alkohol in einer Krystallisations-Schale verdunsten, so schieden sich Blättchen oder Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 79—80° schmolzen. Der Schmelzpunkt stimmt also mit dem des auf andere Weise gewonnenen Amido-Isophtalsäure-Aethers überein. Dass in der That dieser Aether vorlag, bewies die zum Ueberflusse gemachte Elementar-Analyse.

Eine Stickstoffbestimmung ergab für 0,2120 gr angewandte Substanz 11 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 17° und 757 mm Barometerstand.

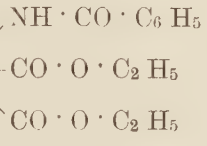
Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{12} H_{15} NO_4$	
N	5,91%.	N = 6,00%.

Die Benzoyl-Gruppe ist demnach abgespalten worden, und der Vorgang durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_6H_3\begin{cases}NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\CO\cdot OH\\CO\cdot OH\end{cases} + 2\,C_2H_5\cdot OH = C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\\CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{cases} + C_6H_5\cdot CO\cdot OH + H_2O.$$

Nur gelegentlich eines Versuches, bei dem die Einwirkung des trockenen Salzsäuregases schon nach 1 Stunde unterbrochen wurde, erhielt ich ein Product, welches in Ammoniak löslich war. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel ein weisser Körper aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 224—225° ergab. Das Resultat der nachfolgenden Analyse war ein derartiges, dass man auf eine teilweise Aetherificirung der Säure schliessen konnte, ohne dass die Benzoyl-Gruppe abgespalten worden war.

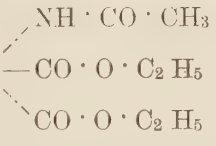
Eine Kohlenwasserstoff-Bestimmung ergab für 0,2100 gr angewandte Substanz 0,5017 gr Kohlensäure und 0,0985 gr Wasser.



Berechnet für:			Gefunden:
C_{17}	= 204	65,18%	65,16%
H_{15}	= 15	4,79 „	5,21 „
N	= 14	4,47 „	—
O_5	= 80	25,56 „	—
	313	100,00%	—

Um den Acet- bezw. Benz-Amido-Isophtalsäure-Aether zu gewinnen, war nur folgende Möglichkeit vorhanden. Der Amido-Isophtalsäure-Aether, welcher verhältnismässig leicht zu erhalten war, musste, infolge der Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid oder von Acetyl- bezw. Benzoyl-Chlorid, die gewünschten Verbindungen liefern, was auch ohne Schwierigkeit gelang.

Acet-Amido-Isophtalsäure-Aether.



Ein sehr gutes Produkt erhält man durch die Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf das salzsaure Salz des Aethers, sowie auf diesen selbst. Beim Eingiessen des in Essigsäure-Anhydrid gelösten Aethers in Wasser, schied sich das Produkt fest ab und bildete, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, feine Nadeln, welche bei 104—105° schmolzen und bei einer Stickstoff-Analyse folgendes Resultat ergaben:

0,1800 gr angewandte Substanz lieferten bei einer Temperatur von 18° und 754 mm Barometerstand 8,4 ccm Stickstoff.

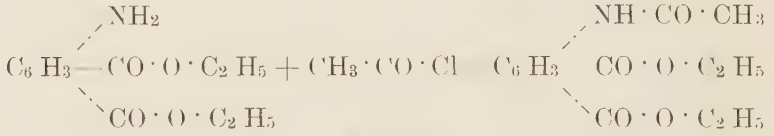
Berechnet für: Gefunden:

$C_{14}H_{17}NO_5$

$N = 5{,}02\%$. $N = 5{,}39\%$.

Die Einwirkung des Acetyl-Chlorids verlief nicht immer in derselben Weise.

Man liess in einem Kolben Acetyl-Chlorid in geringem Ueberschusse auf Amido-Isophtalsäure-Aether einwirken. Nachdem die schon in der Kälte sehr heftige Reaktion beendet war, wurde das Produkt so lange vorsichtig auf dem Sandbade erhitzt, bis der Geruch nach Acetyl-Chlorid verschwunden war. Der Vorgang würde folgender Bildungsgleichung entsprechen:



Die beim Erkalten erstarrte, hellbraune Masse wurde in vielem, heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten fiel ein weisser krystallinischer Körper aus, welcher, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, den Schmelzpunkt 104° 105° zeigte, welcher dem des vorher durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid erhaltenen Acet-Amido-Isophtalsäure-Aethers entspricht.

Eine Stickstoffbestimmung ergab für 0,2278 gr angewandte Substanz 11,2 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 23,5° und 752 mm Barometerstand.

Berechnet für: Gefunden:

$C_{14}H_{17}NO_5$

$N = 5{,}02\%$ $N = 5{,}47\%$

Gelegentlich eines anderen, in ganz derselben Weise wie soeben beschriebenen Versuches, entstand beim Erkalten eine dickflüssige, zähe, stark ins Grüne fluorescirende Masse, welche leicht in Eisessig und Alkohol löslich war. Aus diesen Lösungen fiel auf Zusatz von Wasser ein gelber, krystallinischer Körper aus, welcher bereits bei 64° 65° schmolz. Leider waren die Ausbeuten sehr gering, und

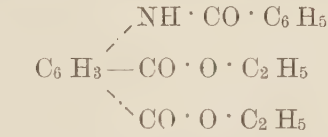
gelang es auch nicht, trotz mehrfacher Versuche, noch einmal dasselbe Endresultat zu erhalten.

Aus dem Ergebnisse dieses Versuches — dickflüssige, stark ins Grüne fluorescirende Masse — glaubte ich schliessen zu dürfen, dass eine Alkohol-Abspaltung und Ringbildung stattgefunden hätte. Um vielleicht auf eine andere Weise zum Ziele zu kommen, wurde der Acet-Amido-Isophtalsäure-Aether mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis auf 100° erhitzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass dabei eine Verseifung der Aether-Gruppen eingetreten war, und dass sich somit Acet-Amido-Isophtalsäure gebildet hatte.

Eine Elementar-Analyse ergab für 0,1212 gr angewandte Substanz 7,1 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 23,5° und 759 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{10} H_9 NO_5$	
$N = 6{,}28\%$		$N = 6{,}57\%$

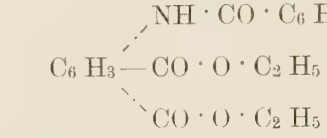
Benz-Amido-Isophtalsäure-Aether.



Amido-Isophtalsäure-Aether wurde mit einem geringen Ueberschusse von Benzoyl-Chlorid in einem Kolben zunächst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade erwärmt, und zwar so lange, bis der Geruch nach Benzoyl-Chlorid verschwunden war. Beim Erkalten erstarrte die Masse. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und nach dem Erkalten mit stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, um die gebildete Benzoësäure zu entfernen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ergab sich der Schmelzpunkt 110°—111°.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte für 0,2762 gr Substanz 0,6146 gr Kohlensäure und 0,1616 gr Wasser.

Berechnet für: Gefunden:



C_{12} = 144	60,76%	60,68%
H_{15} = 15	6,33 „	6,51 „
N = 14	5,91 „	—,— „
O_4 = 64	27,00 „	—,— „
237	100,00%	

Durch die Einwirkung von Chamäleonlösung auf Acet- bezw. Benz-Xylidid waren die beiden Methyl-Gruppen oxydirt und damit die Isophtalsäure-Derivate erhalten worden. Jedoch liess sich erwarten, dass bei Anwendung eines anderen Oxydationsmittels, durch Oxydation nur einer Methyl-Gruppe sich Derivate der Toluylsäure bilden würden. Am geeignetesten erschien Salpetersäure, welche, wie bekannt, auf die Benzol-Kohlenwasserstoffe mit längerer Seitenkette in der Kälte wesentlich nitrirend, in der Hitze nitrirend und oxydirend einwirkt.

In dieser Hinsicht bereits angestellte Versuche haben ergeben, dass bei einer Verdünnung der Säure mit 2 — 4 Vol. Wasser die Nitrirung aufgehoben, und in der Siedehitze, bei tagelangem Kochen in kleinen Mengen am Rückflusskühler die Oxydation erfolgt. Da ausserdem das gewünschte Produkt, die Acet-Amido-Toluylsäure, der weiteren Oxydation fähig ist, so war es empfehlenswert, die schon gebildete Säure täglich nach dem Erkalten durch Filtration zu entfernen.

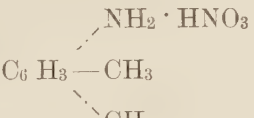
Trotz Anwendung verschiedener Versuchsbedingungen — Wahl geringerer oder grösserer Mengen Substanz, verschiedene Konzentration der Salpetersäure, verschiedene Dauer der Oxydation, — gelang es niemals, Ausbeuten in grösserer Menge und frei von Nitro-Produkten zu erhalten, so dass die Oxydation von Acet- bezw. Benz-Xylilid mit verdünnter Salpetersäure aufgegeben werden musste. Andererseits konnte festgestellt werden, dass eine Abspaltung der Acetyl- bezw. Benzoyl-Gruppe stattgefunden hatte, und

zwar verliefen die darauf bezüglichen Versuche in folgender Weise:

Schon nach 36stündigem Kochen von Acet-Xylidid mit Salpetersäure (1,14) wurde die Reaktion unterbrochen, und schied sich beim Erkalten ein krystallinischer Körper in Form von demantglänzenden, scharf begrenzten Blättchen aus. Er ist in viel kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und zeigte den Schmelzpunkt 190° 195° unter gleichzeitiger Zersetzung. Auf Zusatz von Natronlauge zur wässerigen Lösung fiel ein Oel aus, welches, seinem Geruche nach, sofort auf Xylidin schliessen liess. Es hatte sich, unter Abspaltung der Acetyl-Gruppe, das salpetersaure Salz des a-m-Xylidins gebildet, was die nachfolgende Analyse bestätigte.

Eine Stickstoffbestimmung ergab für 0,3516 gr angewandte Substanz bei 23° und 755 mm Barometerstand 48 ccm Stickstoff.

Berechnet für: Gefunden:



$N = 14{,}97\,\%$ $N = 15{,}29\,\%$

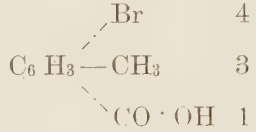
Bei der Oxydation von Benz-Xylidid mit Salpetersäure traten Nitro-Produkte und harzige Beimengungen ganz besonders stark auf. Um das gebildete Oxydations-Produkt von ihnen zu befreien, wurde es mit Wasserdämpfen behandelt. Die geringe Menge von Krystallen, welche in Form von Blättchen in der Vorlage ausfielen, und bei 120,5° schmolzen, liess darauf schliessen, dass Benzoësäure entstanden war. Beim Verbrennen des getrockneten Produktes auf einem Platinblech trat auch der für die Benzoësäure charakteristische Geruch auf.

Die Oxydation von Acet- bezw. Benz-Xylidid vermittels verdünnter Salpetersäure zu den entsprechenden Toluylsäuren hatte demnach nicht die gewünschten Resultate ergeben. Es schien mir aber von Interesse zu sein, zu unter-

suchen, wie die Oxydation anderer Substitutions-Produkte des m-Xylols z. B. des a-Brom-m-Xylols mit verdünnter Salpetersäure verlaufen würde. Da diese Säure zunächst das in Para-Stellung befindliche Methyl angreift, so war es zu erwarten, dass die p-Brom-m-Toluylsäure entstehen würde.

Die p-Brom-m-Toluylsäure ist bereits auf verschiedene Weise dargestellt worden, von Fittig, Ahrens und Mattheides[1]) einerseits, sowie Jacobsen[2]) andererseits durch Oxydation von Brom-m-Xylol mit Chromsäuregemisch. Dieselben haben 205°—206° bezw. 209°—210° als Schmelzpunkte erhalten. Kelbe[3]) erzielte dasselbe Oxydations-Produkt mit dem Schmelzpunkte 210,5° bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf α-Brom-m-Isocymol.

p-Brom-m-Toluylsäure.



a-Brom-m-Xylol wurde mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 1,15—1,2 mit 2 Vol. H_2O) in einem Kolben unter Rückfluss 8—10 Stunden gekocht. Beim Erkalten fiel die Säure teils flockig teils fest aus. Sie wurde abfiltrirt und, um sie in reinerer Form zu gewinnen, in stark verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbade gelöst. Noch nicht angegriffenes Brom-m-Xylol schied sich dabei aus; es wurde durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser von dem Alkali befreit und in der vorher erwähnten Säuremischung weiteroxydirt. Sollte Letztere zu stark verbraucht sein, so bringt man sie durch Zusatz von Salpetersäure auf den status quo ante. Ein Versuch ergab, dass von 50 gr Brom-m-Xylol nach ca. 15stündigem Kochen mit Salpetersäure 7 gr noch nicht angegriffen worden waren. Aus der

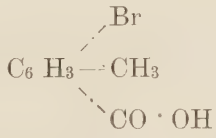
[1]) Ann. 147, 32.
[2]) Ber. 14, 2351.
[3]) Ber. 15, 41.

ammoniakalischen Lösung fiel die p-Brom-m-Toluylsäure auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure körnig aus. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte sie krystallinische Struktur und die Schmelzpunkte 205—206° sowie 209—210°, welche demnach den oben angeführten entsprechen. Wenn man die Mutterlauge der aus Alkohol umkrystallisirten Säure mit Wasser versetzte, so fiel ein Körper aus, welcher beim Trocknen im Luftbade eine gelbe Färbung annahm und bei 110—115° schmolz. Dieser auffällige Unterschied in den Schmelzpunkten lässt darauf schliessen, dass sich neben der Säure auch noch Nitro-Produkte gebildet haben. Da dieselben aber in nur geringer Menge auftraten, wurden weiter keine Versuche über ihre Zusammensetzung gemacht.

Die mit dem Oxydations-Produkt vorgenommenen Elementar-Analysen lieferten den Beweis, dass p-Brom-m-Toluylsäure entstanden war.

Eine Kohlenwasserstoff-Bestimmung ergab für 0,3014 gr angewandte Substanz 0,491 gr Kohlensäure und 0,1024 gr Wasser.

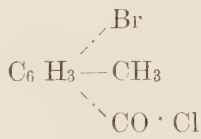
Eine Brom-Bestimmung lieferte für 0,2164 gr Substanz 0,1894 gr Bromsilber.



Berechnet für:		Gefunden:
$C_8 = 96$	44,65%	44,43%
$H_7 = 7$	3,26 „	3,78 „
$Br = 80$	37,21 „	37,23 „
$O_2 = 32$	14,80 „	—,— „
215	100,00%	

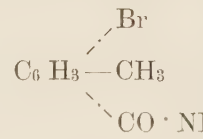
Zur weiteren Charakterisirung wurde die p-Brom-m-Toluylsäure zunächst in das Chlorid und durch Einwirkung von Ammoniak bezw. Anilin auf das erhaltene Chlorid in das Amid bezw. Anilid übergeführt.

p-Brom-m-Toluylsäure-Chlorid.



10 gr p-Brom-m-Toluylsäure wurden in einem Fraktionskolben mit 10 gr Phosphorpentachlorid gemischt und vorsichtig erwärmt. Nach beendeter Reaktion destillirte man das Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck ab. Das Chlorid ging dann bei einem Druck von 290 mm und 215° über; es ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung bei — 3° erstarrte.

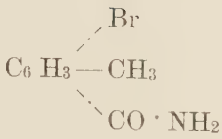
p-Brom-m-Toluylsäure-Amid.



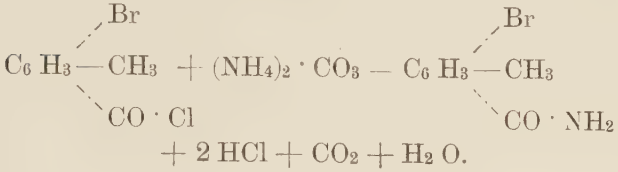
p-Brom-m-Toluylsäure-Chlorid wurde unter stetem Umrühren in fein verteiltes überschüssiges Ammoniumcarbonat gegossen. Es fand dann so lange Erwärmung des Gemenges auf dem Wasserbade statt, bis der Geruch nach dem Chloride verschwunden war. Auf Zusatz von Wasser löste sich das überschüssige Ammoniumcarbonat auf, und das Amid fiel flockig aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 175—176°.

Eine Stickstoff-Analyse ergab für 0,3914 gr angewandte Substanz 24,6 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 25° und 754 mm Barometerstand.

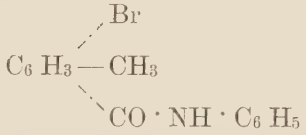
Eine Brom-Bestimmung lieferte für 0,2048 gr Substanz 0,1806 gr Bromsilber.

Berechnet für:		Gefunden:
		
$C_8 = 96$	44,86%	—,—%
$H_8 = 8$	3,74 „	—,— „
$N = 14$	6,54 „	6,95 „
$Br = 80$	37,38 „	37,55 „
$O = 16$	7,48 „	—,— „
214	100,00%	

Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung:



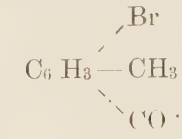
p-Brom-m-Toluylsäure-Anilid.



Man erhitzte p-Brom-m-Toluylsäure-Chlorid längere Zeit mit Anilin im Ueberschuss zunächst auf dem Wasser- dann auf dem Sandbade. Ueberschüssiges Anilin wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entfernt, der Rückstand in Alkohol aufgelöst und aus der filtrirten Lösung mit Wasser das Amid gefällt. Der Körper schmolz bei 178—179°.

Eine Stickstoff-Analyse ergab für 0,245 gr Substanz 11,4 ccm Stickstoff bei 22° und 758 mm Druck. 0,2366 gr Substanz lieferten 0,1524 gr Bromsilber.

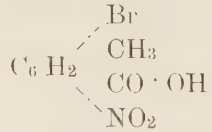
Berechnet für: Gefunden:



C_{14} =	168	57,93%	—, —%
H_{12} =	12	4,14 „	—, — „
N =	14	4,83 „	5,25 „
Br =	80	37,58 „	37,43 „
O =	16	5,52 „	—, — „
	290	100,00%	

Eine Nitrirung der p-Brom-m-Toluylsäure ist bereits von Fittig, Ahrens und Mattheides[1]) gemacht worden; sie haben 175° 176° als Schmelzpunkt angegeben. Da ich beabsichtigte, den Aether dieser Säure darzustellen, und sich ausserdem eine Differenz des von mir erhaltenen Schmelzpunktes mit dem von Fittig etc. angegebenen herausstellte, so lasse ich hierunter die Darstellungsweise genannter Säure folgen:

p-Brom-Nitro-m-Toluylsäure.



Man fügte 5 gr p-Brom-m-Toluylsäure, bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, in kleinen Mengen zu rauchender Salpetersäure (1,48), deren Quantität nach Bedarf geregelt wurde. Die anfangs gelb gefärbte Lösung wurde im Verlaufe der Reaktion dunkler, bis sie schliesslich braunrot aussah. Es empfahl sich, die Reaktion, nach beendeter Auflösung der Säure, noch 1½ Stunden vor sich gehen zu lassen. Man konnte nun entweder die Säure durch Erkalten auskrystallisiren lassen, oder aber durch Giessen in Wasser als flockigen Niederschlag erhalten.

[1]) Ann. 147, 34.

Die Nitrirung ging auch in folgender Weise vor sich: 3 gr Kalisalpeter wurden in conc. Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung fügte man 5 gr p-Brom-m-Toluylsäure in kleinen Mengen. Der Prozess verlief dann in ganz analoger Weise wie der vorher beschriebene. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte die Nitro-Säure bei 209° 210° einen glatten Schmelzpunkt, welcher demnach erheblich abweicht von dem von Fittig etc. angegebenen.

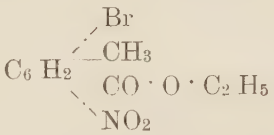
Um mich zu vergewissern, dass auch wirklich die Nitro-Säure entstanden war, machte ich von den Ergebnissen der beiden Darstellungsweisen Stickstoff-Analysen, welche gut stimmende Resultate ergaben:

0,6156 gr Substanz ergaben 13,2 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 24,5° und 757 mm Barometerstand.

0,2420 gr Substanz lieferten 11,6 ccm Stickstoff bei 19° und 757 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_6 BrNO_4$	
$N = 5{,}38\%$	$N = 5{,}85\%$ und $5{,}45\%$

p-Brom-Nitro-m-Toluylsäure-Aether.



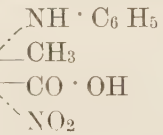
In eine absolut alkoholische Lösung von 5 gr p-Brom-m-Nitro-Toluylsäure leitete man ca. 3 Stunden lang trockenes Salzsäure-Gas. Zur Beschleunigung der Reaktion fand am Rückflusskühler Erwärmung auf dem Wasserbade statt. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung fiel der Aether ölig aus. Er wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis keine salzsaure Reaktion mehr vorhanden war. Dann nahm man ihn in Aether auf, und verdunstete Letzteren auf dem Wasserbade und zum Schluss im Luft-Exsiccator. Er hat einen an Arrac erinnernden Geruch.

Eine Stickstoffbestimmung ergab für 0,2672 gr angewandte Substanz 8 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 21° und 756 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_{10} BrNO_4$	
$N = 4{,}86\%$	$N = 5{,}00\%$

Durch die Einwirkung von Anilin auf p-Brom-Nitro-m-Toluylsäure gelang es, das Brom-Atom zu eliminiren. Hieraus ergiebt sich, dass die NO_2-Gruppe höchst wahrscheinlich in der Ortho-Stellung zum Brom stehen muss, da im Allgemeinen die Herausnahme des Halogen-Atomes dann erfolgt, wenn die negativen Gruppen sich in Ortho- und Para-Stellung befinden.

Nitro-m-Anilido-Toluylsäure.



Man liess in einem kleinen Kolben Anilin im Ueberschuss auf p-Brom-m-Nitro-Toluylsäure einwirken und beschleunigte die Reaktion durch Erwärmen auf freier Flamme, jedoch nur so stark, dass die Flüssigkeit schwach siedete. Eine zu starke Erwärmung verursachte Verharzung. Nach dem Erkalten fügte man zu der fest gewordenen Masse verdünnte Schwefelsäure hinzu, bei stetiger Abkühlung, löste die ausgefallene Säure in verdünntem Ammoniak wieder auf, filtrirte die Lösung, und erhielt nun in reiner Form durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Nitro-Amido-Säure. Sie zeigte rötlichbraune Farbe und krystallinische Struktur, ihr Schmelzpunkt lag bei 145° 146°.

Eine Stickstoffanalyse ergab für 0,1868 gr Substanz 16,8 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 18° und 770 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_{12} N_2 O_4$	
$N = 10{,}29\%$	$N = 10{,}52\%$

Die vorliegende Abhandlung wurde in der Zeit von Michaelis 1889 bis Michaelis 1892 im Laboratorium des technologischen Institutes der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin angefertigt.

Herrn Geheimrath Professor Dr. Wichelhaus, sowie seinem ersten Assistenten, Herrn Dr. Schöpff, spreche ich für das Wohlwollen und die Unterstützung, die sie mir zu teil werden liessen, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

I.

Das Petroleum ist tierischen Ursprunges.

II.

In den Isonitrilen ist das Nitril-Kohlenstoff-Atom zweiwertig.

III.

Die Electrolyse des Wassers ist nur eine scheinbare, in Wirklichkeit ist es die Electrolyse der zum Ansäuern des Wassers angewandten Säure.

Vita.

Maximilianus Carolus Guilelmus Kossak natus sum die XXV mensis Septembris anni MDCCCLXII Gedani, patre Francisco, matre Elisabetha e gente de Weickhmann, utroque adhuc vivo. Fidem profiteor evangelicam.

Flensburgae gymnasium adii, quod vocant reale. Inde testimonio maturitatis instructus, vere anni MDCCCLXXXIII militiam capessivi, in qua anno MDCCCLXXXV ad ordines superiores promotus, usque ad annum MDCCDLXXXVII, quo missam feci militiam, stipendia feci.

Anno MDCCCLXXXVII Gottingam me contuli, ubi philologiae me dedidi ac philosophiae, qua ex universitate vere anni MDCCCLXXXIX in Berolinensem transgressus in studiis et chemicis et physicis adhuc versabar.

Audivi viros illustrissimos hos: Andresen, Baumann, Brandl, Vollmöller, Wagner, Gottingenses; Gabriel, de Hofmann (†), Kundt, Landolt, Rammelsberg, Tiemann, Wichelhaus, Will, Berolinenses. Praeterea Finkener et Wichelhaus ad exercitationes practicas aditum mihi concesserunt.

Quibus viris omnibus optime de me meritis gratias ago agamque semper quam maximas.